



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

OB 540 e H / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 17 DEC. 2003 LIEU INPI PARIS F 0314802 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 17 DEC. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CHOSSON Patricia SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PaC4 2003108FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 0314802	
2 NATURE DE LA DEMANDE Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) FILS DE VERRE ENSIMES A IMPREGNATION RAPIDE POUR LE RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	130 rue des Follaz	
	Code postal et ville	17300 CHAMBERY	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES
DATE
LIEU
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

17 DEC 2003

INPI PARIS F
0314802

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)			
Nom	CHOSSON		
Prénom	Patricia		
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006		
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc	
	Code postal et ville	19 13 10 10 AUBERVILLIERS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)	33 1 48 39 59 51		
N° de télécopie (facultatif)	33 1 48 34 66 96		
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			

**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**
(Nom et qualité du signataire)

Patricia CHOSSON
Pouvoir N°422-5/S.006

P. Chossong

**VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI**

FILS DE VERRE ENSIMES A IMPREGNATION RAPIDE POUR LE RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES.

5 L'invention se rapporte à des fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage destinés au renforcement de matières organiques du type polymère.

Elle concerne également la composition d'ensimage utilisée pour revêtir lesdits fils, les composites incorporant ces fils et l'utilisation des fils ensimés
10 pour la fabrication d'articles par moulage.

Les fils de verre utilisés pour le renforcement en général sont produits industriellement à partir de filets de verre fondu s'écoulant des multiples orifices d'une filière. Ces filets sont étirés mécaniquement sous la forme de filaments continus, puis sont rassemblés en fils de base qui sont ensuite collectés, par
15 exemple par bobinage sur un support en rotation. Avant leur rassemblement, les filaments sont revêtus d'une composition d'ensimage par passage sur un dispositif adapté tel que des rouleaux d'enduction.

La composition d'ensimage s'avère essentielle à plusieurs titres.

Lors de la fabrication des fils de renforcement, la composition d'ensimage
20 protège les filaments de verre de l'abrasion qui se produit lorsque ces derniers frottent à grande vitesse sur les différents organes servant à les guider et à les collecter. Elle établit également des liaisons entre les filaments ce qui permet de donner de la cohésion au fil. Le fil étant rendu plus intègre, sa manipulation, notamment lors des opérations de tissage, s'en trouve améliorée et les ruptures
25 intempestives sont évitées.

Lors de la fabrication des matériaux composites, la composition d'ensimage favorise le mouillage et l'imprégnation des fils de verre par la matrice à renforcer, laquelle matrice est généralement mise en œuvre sous la forme d'une résine plus ou moins fluide. Les propriétés mécaniques du
30 composite final sont de ce fait nettement améliorées.

Les matières à renforcer peuvent intégrer les fils de verre sous différentes formes : fils continus ou coupés, mats de fils continus ou coupés, tissus ...

Les composites qui incorporent des fils de verre coupés peuvent être obtenus, entre autres, par la technique de « moulage au contact » qui consiste à enduire l'intérieur d'un moule ouvert, sans contre-moule, avec de la résine à renforcer et des fils de verre de longueur variable. Dans le procédé particulier de « moulage par projection simultanée », la résine et les fils coupés sont projetés ensemble sur les parois internes du moule au moyen d'un « pistolet » comprenant un coupeur incorporé apte à sectionner les fils extraits d'un ou plusieurs enroulements, en général se présentant sous la forme de stratifils, et d'un dispositif permettant de pulvériser la résine, alimenté par exemple par une pompe pneumatique. Ce procédé, simple et modulable, est particulièrement adapté à la production à l'unité ou en petite série de pièces à base de polymères thermodurcissables appartenant à la famille des polyesters ou des époxydes.

La qualité des composites obtenus par ce procédé dépend largement des propriétés apportées par les fils de verre, et donc de l'ensimage qui les revêt. Notamment, on cherche à obtenir des compositions donnant un ensimage qui peut être facilement mouillé ou imprégné en surface par la résine afin d'assurer un contact étroit entre les fils et la résine et obtenir ainsi les propriétés mécaniques de renforcement attendues.

Il est également souhaité que ces compositions soient compatibles avec une mise en œuvre rapide, en particulier que le mélange fils/résine qui est projeté sur le moule sous la forme de bandes chevauchantes puisse s'étaler uniformément. L'étape subséquente de roulage destinée à éliminer les bulles d'air et à assurer une meilleure répartition des fils dans la résine doit aussi être de courte durée.

Par ailleurs, il est nécessaire que la composition d'ensimage ait une certaine « incompatibilité » avec la résine de manière à éviter que le mélange fils/résine forme une masse compacte qui « s'effondre » par simple gravité. L'imprégnation du fil par la résine doit néanmoins être suffisamment rapide de manière que le mélange fils/résine puisse avoir une « conformabilité » satisfaisante, c'est à dire qu'il soit apte à épouser parfaitement la forme du moule.

Il est encore nécessaire que les fils coupés conservent leur intégrité et ne se « filamentent » pas, à savoir qu'ils n'éclatent pas en libérant les filaments qui les constituent, aussi bien pendant la phase de coupe et de projection que lors de l'opération de roulage/ébullage.

5 On voit donc que de telles compositions sont difficiles à mettre au point car les propriétés visées sont rarement compatibles les unes avec les autres, et qu'il est par conséquent nécessaire d'opérer des compromis.

10 Un des problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre du procédé de moulage par projection simultanée de fils et de résine est la faible durée de vie des lames dont le pistolet est pourvu. Bien qu'étant en acier dur, les lames du coupeur ont tendance à s'user rapidement au contact du verre, ce qui provoque des « fausses coupes » et la formation de fils coupés de longueur supérieure à celle voulue. Selon le nombre de lames, leur degré d'usure et la position qu'elles occupent sur le coupeur, on peut obtenir un mélange de fils de
15 longueur correspondant à un multiple entier de la longueur attendue. Il résulte des fausses coupes une irrégularité du tapis et une mauvaise « conformabilité » du mélange fils coupés/résine dans le moule. En outre, la nécessité d'avoir à remplacer les lames usagées à intervalles relativement courts entraîne également une augmentation du coût des pièces.

20 On connaît déjà des fils de verre ensimés adaptés à ce type de moulage, ayant une aptitude améliorée à la coupe.

Dans FR-A-2 755 127, les fils sont revêtus d'une composition qui comprend, outre les agents collants aptes à assurer la fonction d'ensimage, l'association d'un aminosilane et d'un silane insaturé.

25 Dans WO-A-02/059055, la composition d'ensimage revêtant les fils de verre associe au moins un bis-silane et au moins un monosilane insaturé choisi parmi les vinylsilanes et les (méth)acrylosilanes.

30 Il existe un besoin de disposer d'une composition d'ensimage permettant de répondre aux standards de productivité actuels qui requièrent de disposer de fils pouvant être imprégnés rapidement par la résine, sans toutefois affecter les autres propriétés du fil, et présentant une aptitude élevée à la coupe permettant d'augmenter la longévité des lames de coupe en produisant le moins de bourre possible.

La présente invention a donc pour but de proposer une composition d'ensimage pour des fils de renforcement, notamment destinés au moulage à moule ouvert, et plus particulièrement au moulage par projection simultanée de fils de verre et de résine, qui permettent d'avoir une imprégnation rapide des fils par la résine et une aptitude à la coupe améliorée avec production limitée de bourre.

L'invention a pour objet des fils de verre revêtus d'une composition aqueuse qui associe en tant qu'agents filmogènes collants au moins un polyester, au moins un polyacétate de vinyle et au moins un polyuréthane.

10 Dans la présente invention, par « fils de verre revêtus d'une composition d'ensimage », on entend des fils de verre « qui ont été revêtus d'une composition d'ensimage qui comprend... », c'est à dire non seulement les fils de verre revêtus de la composition en question tels qu'obtenus à la sortie immédiate de l'organe ou des organes d'ensimage, mais aussi ces mêmes fils
15 après qu'ils ont subi un ou plusieurs autres traitements. A titre d'exemple de tels traitements, on peut citer les opérations de séchage visant à éliminer le solvant de la composition, et les traitements conduisant à la polymérisation/réticulation, de certains constituants de la composition d'ensimage.

Toujours dans le contexte de l'invention, par « fils » il faut entendre les fils
20 de base issus du rassemblement sous la filière d'une multitude de filaments, et les produits dérivés de ces fils, notamment les assemblages de ces fils de base en stratifils. De tels assemblages peuvent être obtenus en dévidant simultanément plusieurs enroulements de fils de base, puis en les rassemblant en mèches qui sont bobinées sur un support en rotation. Ce peut être
25 également des stratifils « directs » de titre (ou de masse linéique) équivalent à celui des stratifils assemblés, obtenus par le rassemblement de filaments directement sous la filière, et l'enroulement sur un support en rotation.

Encore selon l'invention, on entend par « composition d'ensimage aqueuse » une composition d'ensimage sous forme d'une solution dans
30 laquelle la phase liquide est constituée à 97 % en poids d'eau, de préférence 99 % et mieux encore 100 %, le complément étant constitué, le cas échéant, d'un ou plusieurs solvants essentiellement organiques pouvant aider à solubiliser certains constituants de la composition d'ensimage.

Conformément à l'invention, la composition d'ensimage comprend en tant qu'agents filmogènes collants le mélange d'au moins un polyester, d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins un polyuréthane.

Le polyester permet d'obtenir une imprégnation rapide par la résine et une
5 bonne conformabilité du mélange fils/résine dans le moule. Il confère également de la raideur aux fils de verre.

Le polyester est obtenu par réaction d'acide(s) polycarboxylique(s) et/ou d'anhydride(s) de ces acides et de polyol(s).

De préférence, on choisit l'acide parmi les diacides saturés, insaturés ou
10 aromatiques tels que l'acide fumarique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique, l'anhydride parmi l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique, et le polyol parmi les polyalkylènes glycols tels que l'éthylène glycol et le propylène glycol, les polyols aromatiques tels que le bis-phénol A ou F, et les novolaques.

On préfère les polyesters obtenus par réaction d'anhydride phtalique ou
15 maléique et de bis-phénol A ou F, et d'anhydrides phtalique et maléique et de propylène glycol.

Le plus souvent, le polyester présente un poids moléculaire qui varie de
40 000 à 17 000 g/mol.

La quantité de polyester représente généralement 50 à 80 % en poids des
20 matières solides de la composition, de préférence 50 à 70 %.

Le polyacétate de vinyle est important pour atteindre le niveau de coupe requis.

Le poids moléculaire du polyacétate de vinyle est généralement inférieur à
25 80 000 g/mol, de préférence inférieur à 70 000 g/mol et mieux encore est compris entre 40 000 et 65 000 g/mol.

La quantité de polyacétate de vinyle utilisé représente généralement 10 à
40 % en poids des matières solides de la composition d'ensimage, de préférence 20 à 30 %. Lorsque la quantité représente moins de 10 % des
30 matières solides, l'aptitude à la coupe n'est pas satisfaisante, et lorsqu'elle excède 40 %, l'imprégnation des fils est insuffisante.

Le polyuréthane rend le fil plus intègre et améliore son aptitude à la coupe. Il joue également le rôle de lubrifiant.

Le polyuréthane est choisi parmi les polyuréthanes résultant de la réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.

De préférence, le polyuréthane a un poids moléculaire inférieur à 20 000 g/mol, de préférence compris entre 4 000 et 15 000 g/mol.

La quantité de polyuréthane utilisé représente généralement 8 à 15 % en poids des matières solides de la composition d'ensimage, de préférence 8 à 10 %.

De préférence, la somme des teneurs pondérales en polyester, en polyacétate de vinyle et en polyuréthane représente au moins 90 %, de préférence au moins 95 % des matières solides de la composition d'ensimage.

En plus des composants précités qui participent essentiellement à la structure de l'ensimage, la composition d'ensimage peut comprendre avantageusement un ou plusieurs autres composants (ci-après désignés « additifs »). La composition d'ensimage peut ainsi comprendre un agent lubrifiant en une quantité pouvant représenter jusqu'à 5 % en poids des matières solides de la composition d'ensimage.

Outre son rôle de protection des filaments contre l'abrasion mécanique, le lubrifiant contribue à limiter la formation de bourre, à augmenter la raideur du fil et à éviter le collage des spires sur les enroulements de fils de base.

En général, cet agent est choisi parmi les composés cationiques du type polyalkylène imide, et les composés non ioniques du type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycols)/poly(oxyalkylène) tel que le monolaurate de polyéthylèneglycol, ou du type amides d'acides gras et de poly(oxyalkylène) tels que les amides de suif hydrogéné et de polyéthylène.

La composition d'ensimage peut encore comprendre au moins un agent de couplage permettant d'accrocher l'ensimage à la surface des filaments de verre. L'agent de couplage est généralement choisi parmi les silanes tels que le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le gamma-acryloxypropyltriméthoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le poly(oxyéthylène/oxypropylène)triméthoxysilane, le gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le phénylaminopropyltriméthoxysilane ou le styrylaminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, les siloxanes, les titanates,

les zirconates, notamment d'aluminium, et les mélanges de ces composés. De préférence, on choisit les silanes.

De manière avantageuse, la composition comprend au moins deux agents de couplage dont l'un au moins est un silane insaturé et l'autre est un aminosilane. Une combinaison particulièrement avantageuse comprend au moins un silane renfermant une fonction acrylique ou méthacrylique et un aminosilane choisi parmi le bis-(gamma-triméthoxysilylpropyl) silane et le bis-(gamma-triéthoxysilylpropyl) silane. Notamment, en ajustant le rapport pondéral du silane insaturé à l'aminosilane, on peut régler la quantité de « surensimage » à appliquer sur les fils de base, comme cela est indiqué plus loin. Le rapport varie généralement de 1:1,5 à 1:6, de préférence de 1:2 à 1:5. Plus le rapport est élevé, moins la quantité de surensimage à déposer est importante.

La quantité d'agent de couplage varie généralement de 1 à 6 % en poids des matières solides de la composition d'ensimage, de préférence est supérieure à 1,5 % et le plus souvent est de l'ordre de 2 %.

Il est encore possible d'introduire en tant qu'additif un agent anti-statique tel que du chlorure de lithium, en quantité représentant moins de 5 % en poids des matières solides de la composition d'ensimage.

Les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage conforme à l'invention présentent une perte au feu inférieure à 2,2 %, de préférence supérieure à 1 % et mieux encore comprise entre 1,0 et 1,45 %.

Le plus souvent, les fils de verre conformes à l'invention se présentent sous la forme d'enroulements de fils de base que l'on soumet à un traitement thermique. Ce traitement est destiné essentiellement à éliminer l'eau apportée par la composition d'ensimage et, le cas échéant permet d'accélérer la réticulation des agents filmogènes collants. Les conditions du traitement peuvent varier selon la masse de l'enroulement. En général, le séchage est réalisé à une température de l'ordre de 110 à 140°C pendant plusieurs heures, de préférence 12 à 18 heures.

Comme cela a déjà été dit, les fils de base obtenus sont généralement extraits de l'enroulement et réunis avec plusieurs autres fils de base en une mèche qui est ensuite enroulée sur un support rotatif pour former un stratifil. L'application en « surensimage » d'une composition renfermant un agent anti-

statique cationique du type sel d'ammonium quaternaire sur les fils permet de renforcer l'aptitude des fils à être coupés. Aussi, le dépôt de la composition précitée sur les fils de base, après extraction de l'enroulement et rassemblement pour former la mèche, contribue à améliorer l'aptitude à la coupe et par voie de conséquence augmente la durée de vie des lames. De préférence, on revêt les fils d'une composition aqueuse contenant 20 à 35 % en poids de chlorure de cétyltriméthylammonium, de préférence de l'ordre de 25 % en poids.

La quantité de « surensimage » déposé représente en général 0,02 à 0,2 % en poids du fil, de préférence 0,05 à 0,10 %.

Les fils revêtus de la composition d'ensimage selon l'invention peuvent être constitués de verre de toute nature pour autant qu'il soit apte à être fibré, par exemple de verre E, C, AR (alcali-résistant), ou à bas taux de bore (moins de 5 %). On préfère le verre E et le verre à bas taux de bore.

Ces mêmes fils sont constitués de filaments dont le diamètre peut varier dans une large mesure, par exemple 9 à 17 μm , de préférence 11 à 13 μm .

De manière avantageuse, les fils ont un titre compris entre 30 et 160 tex, de préférence 40 et 60 tex. De tels fils de verre coupés se répartissent de façon régulière et homogène au sein de la résine, ce qui permet d'avoir un renforcement d'excellente qualité.

Un autre objet de l'invention concerne la composition d'ensimage apte à revêtir lesdits fils de verre, laquelle composition se caractérise en ce qu'elle comprend un mélange aqueux d'au moins un polyester, d'au moins un polyacétate de vinyle et d'au moins un polyuréthane tels que définis ci-avant.

La composition d'ensimage est un mélange aqueux comprenant les constituants ci-après, dans les teneurs pondérales suivantes exprimées en pourcentages des matières solides :

- 50 à 80 % d'au moins un polyester, de préférence 50 à 70 %
- 10 à 40 % d'au moins un polyacétate de vinyle, de préférence 20 à 30 %
- 8 à 15 % d'au moins un polyuréthane, de préférence 8 à 10 %
- 0 à 5 % d'au moins un agent lubrifiant
- 1 à 6 % d'au moins un agent de couplage de préférence égale ou supérieure à 1,5 %.

De manière avantageuse, la composition d'ensimage comprend entre 5 et 15 % en poids de matières solides, de préférence entre 6 et 11 %. De manière avantageuse, la phase liquide est constituée à 100 % d'eau.

Un autre objet de l'invention concerne encore les composites comprenant
5 les fils de verre revêtus de la composition d'ensimage. De tels composites comprennent au moins une matière thermodurcissable, de préférence un polyester, un vinylester, un acrylique, une résine phénolique ou époxy, et des fils de verre constitués, pour tout ou partie, de fils de verre conformes à l'invention.

10 Le taux de verre au sein du composite est généralement compris entre 20 et 45 % en poids, et de préférence entre 25 et 35 %.

En plus de leurs avantages liés à la mise en œuvre par moulage (vitesse d'imprégnation rapide et bonne aptitude à la coupe associée à la formation limitée de bourre), les fils de verre confèrent aux composites qui les renferment
15 une meilleure résistance au vieillissement, notamment en milieu humide.

L'invention a encore pour objet l'utilisation des fils de verre revêtus de la composition d'ensimage pour la réalisation de pièces par la technique de moulage à moule ouvert, notamment par projection simultanée desdits fils et de résine.

20 Elle a aussi pour objet l'utilisation desdits fils de verre pour la réalisation de tuyaux par la technique de centrifugation qui consiste à projeter simultanément les fils et une résine dans un moule rotatif, l'imprégnation des fils étant réalisée effectuée grâce à la force centrifuge.

25 Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 (COMPARATIF)

On prépare une composition d'ensimage sous la forme d'une solution aqueuse comprenant, en % pondéral des matières solides :

30	• agents filmogènes collants	
	- polyacétate de vinyle ⁽¹⁾ ; poids moléculaire 50 000	60,1
	- copolymère acétate de vinyle-N-méthylolacrylamide ⁽²⁾	21,9
	• agents de couplage	
	- diaminosilane ⁽³⁾	1,3

- vinyltriéthoxysilane⁽⁴⁾ 2,1
- plastifiant
 - mélange de dibenzoate de diéthylène glycol et de dibenzoate de propylène glycol⁽⁵⁾ (rapport pondéral 50 : 50) 9,8
- 5 • lubrifiants
 - monolaurate de polyéthylène glycol 400⁽⁶⁾ 4,1
 - polyéthylène imide à fonctions amides libres⁽⁷⁾ 0,7

• eau : quantité suffisante pour donner 100 ml de composition d'ensimage.

10 La préparation de la composition d'ensimage est réalisée de la manière suivante :

On procède à l'hydrolyse des groupes alkoxy des silanes ⁽³⁾ et ⁽⁴⁾ par ajout d'acide dans une solution aqueuse de ce silane maintenue sous agitation.

On introduit ensuite les autres constituants, toujours sous agitation, et on ajuste le pH à une valeur de $4 \pm 0,2$, si nécessaire.

15 La composition d'ensimage est utilisée pour revêtir, de manière connue, des filaments de verre E d'environ 12 μm de diamètre étirés à partir de filets de verre s'écoulant des orifices d'une filière, les filaments étant ensuite rassemblés sous forme d'enroulements de fils de base de titre égal à 60 tex.

L'enroulement est séché à 130°C pendant 12 heures.

20 Les fils de base extraits de 7 enroulements sont revêtus d'une solution aqueuse à 25 % en poids de chlorure de cetyltriméthylammonium (taux déposé en sec : 0,05 %).

25 Le fil déroulé à partir du stratifil est inséré dans un dispositif de coupe comprenant deux lames, l'une en acier dur et l'autre en acier « tendre » à usure rapide (traitement thermique à 550°C), et équipé de capteurs de force et de température. La coupe, effectuée à 20°C sous 50 % d'humidité relative, est réglée pour former des fils coupés de 50 mm de longueur. L'aptitude à la coupe est mesurée par la masse des fils de verre pouvant être coupés jusqu'à l'apparition de fils de longueur double (2 x 50 mm). A la masse de fils coupés
30 obtenue, on attribue la valeur 1 qui sert ici de valeur de référence pour mesurer l'aptitude à la coupe.

EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1, modifié en ce que la composition d'ensimage comprend, en % pondéral des matières solides :

	• agents filmogènes collants	
	- polyester ⁽⁸⁾	60,5
5	- polyacétate de vinyle ⁽¹⁾	22,5
	- polyuréthane ⁽⁹⁾	10,0
	• agents de couplage	
	- gamma(méthacryloxypropyltriéthoxy)silane ⁽¹⁰⁾	3,2
	• agent lubrifiant	
10	- sel de polyéthylène imide polyamide ⁽¹¹⁾	0,8
	- dérivé d'ammonium quaternaire ⁽¹²⁾	3,0
	• eau : quantité suffisante pour donner 100 ml de composition d'ensimage.	

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,6 %.

15 Sur le fil issu du stratifil, on évalue les propriétés suivantes :

- la perte au feu, en %, est mesurée dans les conditions de la norme ISO 1887,
 - la bourre est mesurée en faisant défiler le fil sur un dispositif constitué de 6 embarrages, à la vitesse de 93 m/min. Le dispositif est placé dans un local conditionné à 20°C et 50 % d'humidité relative. La bourre est définie par la
- 20 quantité de fibrilles, en mg, obtenue après défilement d'une masse de fil de 1 kg.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

25 **EXEMPLE 3**

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la teneur en chlorure de cétyltriméthylammonium déposé sur les fils de base est égale à 0,10 %.

La composition a une teneur en matières solides égale à 6,6 %.

30 Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que les agents collants filmogènes sont constitués uniquement de polyester⁽⁸⁾ en une teneur égale à 93 %.

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,5 %.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 5 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la composition d'ensimage comprend les agents collants filmogènes suivants, en % pondéral des matières solides :

- agents filmogènes collants
 - polyester⁽⁸⁾ 88,4
 - polyuréthane⁽⁹⁾ 4,8
- agents de couplage
 - gamma(méthacryloxypropyltriéthoxy)silane⁽¹⁰⁾ 3,1
- agent lubrifiant
 - sel de polyéthylène imide polyamide⁽¹¹⁾ 0,8
 - dérivé d'ammonium quaternaire⁽¹²⁾ 2,9
- eau : quantité suffisante pour donner 100 ml de composition d'ensimage.

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,8 %.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 6 (COMPARATIF)

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la composition d'ensimage comprend les agents collants filmogènes suivants, en % pondéral des matières solides :

- agents filmogènes collants
 - polyester⁽⁸⁾ 59,2
 - polyacétate de vinyle⁽¹⁾ 29,6
- agents de couplage
 - gamma(méthacryloxypropyltriéthoxy)silane⁽¹⁰⁾ 3,1

- plastifiant
 - mélange de dibenzoate de diéthylène glycol et de dibenzoate de propylène glycol⁽⁵⁾ (rapport pondéral 50 : 50) 4,4
- agent lubrifiant
 - 5 - sel de polyéthylène imide polyamide⁽¹¹⁾ 0,8
 - dérivé d'ammonium quaternaire⁽¹²⁾ 2,9

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,8 %.

10 Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 7 (COMPARATIF)

On utilise des fils de verre revêtus d'un ensimage adaptés à la réalisation de pièces composites par moulage par projection simultanée. Ces fils sont commercialisés par PPG sous la référence 6313.

15 Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 8

20 On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la composition d'ensimage contient 0,2 % d'agent lubrifiant⁽¹¹⁾ et est dépourvue d'agent antistatique⁽¹²⁾.

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,4 %.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 9

25 On procède dans les conditions de l'exemple 3, modifié en ce que la composition d'ensimage contient 0,2 % d'agent lubrifiant⁽¹¹⁾.

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 6,94 %.

30 Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 10

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la composition d'ensimage comprend, en % pondéral des matières solides :

	- polyester ⁽⁸⁾	64,0
	- polyacétate de vinyle ⁽¹⁾	24,0
5	- polyuréthane ⁽⁹⁾	10,0
	- silane ⁽¹⁰⁾	1,7
	- agent lubrifiant ⁽¹¹⁾	0,3

La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 8,4 %.

10 Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 11

On procède dans les conditions de l'exemple 2, modifié en ce que la dans composition d'ensimage, le polyester⁽⁸⁾ est remplacé par le polyester⁽¹³⁾.

15 La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 8,3 %.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 12

20 On procède dans les conditions de l'exemple 2 modifié en ce que la composition d'ensimage comprend les agents de couplages suivants, en % pondéral des matières solides :

	- polyester ⁽⁸⁾	61,8
	- polyacétate de vinyle ⁽¹⁾	23,0
25	- polyuréthane ⁽⁹⁾	10,2
	- silane ⁽¹⁰⁾ insaturé	0,8
	- bis(triéthoxysilylpropyl)amine ⁽¹³⁾	4,0
	- agent lubrifiant ⁽¹¹⁾	0,2

30 La composition d'ensimage a une teneur en matières solides égale à 8,6 %.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

EXEMPLE 13

On procède dans les conditions de l'exemple 12 modifié en ce que la teneur en chlorure de cétyltriméthylammonium déposé sur les fils de base est égale à 0,10%.

L'aptitude à la coupe est donnée dans le tableau 1.

5 **EXEMPLE 14**

On procède dans les conditions de l'exemple 12 modifié en ce que l'on ne dépose pas de chlorure de cétyltriméthylammonium sur les fils de base.

Les valeurs de la perte au feu, de la bourre et de l'aptitude à la coupe figurent dans le tableau 1.

10 **EXEMPLES 15 A 17**

Les fils obtenus selon les exemples 2 et 10(exemples 15 et 16) et selon l'exemple comparatif 7 (exemple 17) sont utilisés pour fabriquer des pièces composites par la technique de moulage par projection simultanée dans les conditions suivantes :

- 15 - on introduit le fil de verre extrait du stratifil dans un pistolet (Vénus de MATRASUR) qui permet de le couper et de le projeter simultanément avec une résine polyester insaturée (Enydyne D05 4500 TY commercialisée par CRAY VALLEY) de viscosité égale à 4,5 dPa.s à 25°C, de réactivité élevée et thixotropée,
- 20 - le moule dans lequel les fils coupés et la résine sont projetés est un moule en forme d'escalier comportant une paroi verticale de 1 m de haut, puis une marche de 0,20 m de profondeur et 0,2 m de hauteur et enfin une paroi horizontale de 1 m de long. La paroi horizontale comporte deux rainures de 2 cm de profondeur permettant d'évaluer
- 25 la conformation du mélange fils coupés/résine,
- le mélange projeté sur le moule renferme 30 % en poids de verre et a une épaisseur moyenne de l'ordre de 3 mm.

On évalue les performances du mélange fils coupés/résine pour les paramètres suivants :

- 30 - régularité du tapis
- tenue en paroi verticale
- vitesse d'imprégnation des fils coupés par la résine.

L'évaluation relative à ces paramètres mesurée visuellement selon l'échelle de valeurs suivantes : 1 = très mauvais ; 2 = mauvais ; 3 = assez bien ; 4 = bien et 5 = très bien.

Les performances des fils sont rassemblées dans le tableau 2 ci-après :

5

Tableau 2

Fil	Ex. 15	Ex. 16	Ex17
	Ex. 2	Ex. 10	Ex. 7
Dispersion du tapis	4,5	4	3,5
Tenue en paroi verticale	2,5	4,5	2
10 Vitesse d'imprégnation	4	4	4

A la lecture du tableau, on constate que les fils selon l'invention (exemples 2 et 3) qui associent un polyester, un polyacétate de vinyle et un polyuréthane en tant qu'agents filmogènes collants présentent une meilleure aptitude à la coupe que les fils contenant seulement un ou deux de ces agents (exemples 4 à 6), à perte au feu équivalente. La quantité de bourre formée est faible, du même niveau que pour les exemples 4 à 6 et très inférieure à celle des fils de l'exemple 7.

L'aptitude à la coupe est améliorée lorsque la teneur en « surensimage » est plus importante (exemple 3).

20 Les fils ayant des teneurs plus faibles en agent lubrifiant (exemples 8 et 9) et en agent de couplage (exemple 10) ont une aptitude à la coupe élevée et une production modérée de bourre.

25 L'association d'un silane insaturé et d'un aminosilane permet d'obtenir des fils ayant une aptitude à la coupe élevée sans surensimage (exemple 14), celle-ci augmentant considérablement lorsque la teneur en surensimage s'accroît (exemples 12 et 13).

30 Le tableau 2 montre que les fils selon l'invention (exemples 15 à 17) conservent une vitesse d'imprégnation élevée dans les conditions de la projection, équivalente à celle des fils de l'exemple comparatif 7, avec cependant une régularité du tapis et une tenue en paroi verticale améliorée.

Ces fils obtenus dans le cadre de l'invention présentent un excellent compromis entre l'aptitude à la coupe, la production de bourre et les conditions de moulage par projection simultanée de résine.

EXEMPLES 18 ET 19

On évalue l'aptitude du fil selon l'exemple 10 (exemple 18) à être utilisé pour fabriquer des tubes par la technique de centrifugation par projection simultanée de fils coupés et de résine dans un moule rotatif par comparaison
 5 avec un fil connu adapté à cet usage (commercialisé par PPG sous la référence 6428 ; exemple 20).

L'intégrité du fil est mesurée dans les conditions suivantes : le fil dévidé à partir d'un stratifil est introduit dans un coupeur WOLFANGEL 500 qui le coupe et le projette sensiblement à l'horizontale sur une paroi verticale (vitesse de
 10 coupe : 600 m/min ; longueur : 12 mm). L'intégrité du fil coupé est déterminée visuellement selon une échelle de valeurs allant de 1 (mauvaise ; aspect cotonneux) à 5 (très bonne ; pas d'éclatement du fil).

L'aptitude à la coupe est mesurée dans les conditions de l'exemple 1.

		Exemple 19	Exemple 20
15	Intégrité	4,5	4,5
	Aptitude à la coupe	2,40	0,95

Le fil selon l'invention présente une aptitude à la coupe nettement améliorée par rapport au fil connu et une intégrité identique.

20	(1)	Commercialisé sous la référence « Vinamul [®] 8852 » par VINAMUL ; teneur en solides : 55 %
	(2)	Commercialisé sous la référence « Vinamul [®] 8828 » par VINAMUL ; teneur en solides : 52 %
	(3)	Commercialisé sous la référence « Silquest [®] A 1126 » par GESM ; teneur en solides : 35 %
	(4)	Commercialisé sous la référence « Silquest [®] A 151 » par GESM ; teneur en solides : 98 %
25	(5)	Commercialisé sous la référence « K-Flex [®] 500 » par NOVEON ; teneur en solides : 100 %
	(6)	Commercialisé sous la référence « Ensita [®] 4L » par COGNIS ; teneur en solides : 100 %
	(7)	Commercialisé sous la référence « Emery [®] 6717 » par COGNIS ; teneur en solides : 100 %
	(8)	Commercialisé sous la référence « Neoxil [®] 954D » par DSM ; teneur en solides : 47 %
	(9)	Commercialisé sous la référence « Neoxil [®] 9851 » par DSM ; teneur en solides : 33 %
30	(10)	Commercialisé sous la référence « Silquest [®] A 174 » par GESM ; teneur en solides : 70 %
	(11)	Commercialisé sous la référence « Emery [®] 6760 » par COGNIS ; teneur en solides : 100 %
	(12)	Commercialisé sous la référence « Neoxil [®] AO 5620 » par DSM ; teneur en solides : 100 %
	(13)	Commercialisé sous la référence « Filco [®] 350 » par COIM ; teneur en solides : 45 %
	(14)	Commercialisé sous la référence « A 1122 » par DEGUSSA ; teneur en solides : 98 %

Tableau 1

Exemple	1	2	3	4 (Comp.)	5 (Comp.)	6 (Comp.)	7 (Comp.)	8	9	10	11	12	13	14
Perte au feu (%)	-	1,30	1,03	1,01	1,20	1,21	1,30	1,28	1,26	1,44	1,37	1,24	-	1,20
Bourre (mg)	-	8	6	6	6	11	32	11	11	4	5	5	-	3
Aptitude à la coupe	1	1,90	2,15	1,20	1,15	1,20	2,3	2	3,2	2,40	2	6,5	11	2,5

REVENDICATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage aqueuse, caractérisé en ce que ladite composition comprend en tant qu'agents
5 filmogènes collants au moins un polyester, au moins un polyacétate de vinyle et au moins un polyuréthane.
2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester a un poids moléculaire variant de 4000 à 17000 g/mol.
3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le
10 polyester est obtenu par réaction d'acide(s) polycarboxylique(s) et/ou d'anhydride(s) de ces acides et de polyol(s).
4. Fil de verre selon la revendication 3, caractérisé en ce que le l'acide est choisi parmi les acides saturés, insaturés ou aromatiques tels que l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'anhydride est choisi
15 parmi l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique, et le polyol est choisi parmi les polyalkylènes glycols, tels que l'éthylène glycol et le propylène glycol, les polyols aromatiques tels que le bisphénol A ou F, et les novolaques.
5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyacétate de vinyle a un poids moléculaire inférieur à 80 000 g/mol, de
20 préférence inférieur à 70 000 g/mol.
6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyuréthane résulte de la réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.
7. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
25 que le polyuréthane a un poids moléculaire inférieur à 20 000 g/mol, de préférence compris entre 4 000 et 15 000 g/mol.
8. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un agent lubrifiant.
9. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce
30 que l'agent lubrifiant est choisi parmi ces composés cationiques du type polyalkylène imide et les composés non ioniques du type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycol)/poly(oxyalkylène) ou du type amides d'acides gras et de poly(oxyalkylène).

REVENDICATIONS

1. Fil de verre revêtu d'une composition d'ensimage aqueuse, caractérisé en ce que ladite composition comprend en tant qu'agents
5 filmogènes collants au moins un polyester, au moins un polyacétate de vinyle et au moins un polyuréthane.

2. Fil de verre selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester a un poids moléculaire variant de 4000 à 17000 g/mol.

3. Fil de verre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le
10 polyester est obtenu par réaction d'acide(s) polycarboxylique(s) et/ou d'anhydride(s) de ces acides et de polyol(s).

4. Fil de verre selon la revendication 3, caractérisé en ce que le l'acide est choisi parmi les acides saturés, insaturés ou aromatiques tels que l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'anhydride est choisi
15 parmi l'anhydride phtalique et l'anhydride maléique, et le polyol est choisi parmi les polyalkylènes glycols, tels que l'éthylène glycol et le propylène glycol, les polyols aromatiques tels que le bisphénol A ou F, et les novolaques.

5. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyacétate de vinyle a un poids moléculaire inférieur à 80 000 g/mol, de
20 préférence inférieur à 70 000 g/mol.

6. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyuréthane résulte de la réaction d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol à chaîne aliphatique et/ou cycloaliphatique.

7. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
25 que le polyuréthane a un poids moléculaire inférieur à 20 000 g/mol, de préférence compris entre 4 000 et 15 000 g/mol.

8. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un agent lubrifiant.

9. Fil de verre selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent
30 lubrifiant est choisi parmi ces composés cationiques du type polyalkylène imide et les composés non ioniques du type esters d'acides gras et de poly(alkylèneglycol)/poly(oxyalkylène) ou du type amides d'acides gras et de poly(oxyalkylène).

10. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un agent de couplage choisi parmi les silanes, les siloxanes, les titanates, les zirconates et les mélanges de ces composés.

5 11. Fil de verre selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend un silane insaturé et un aminosilane.

12. Fil de verre selon la revendication 11, caractérisé en ce que le silane insaturé renferme au moins une fonction acrylique ou méthacrylique et l'aminosilane est le bis-(gamma-triméthoxysilylpropyl) silane ou le bis-(gamma-triéthoxysilylpropyl) silane).

10 13. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il présente une perte au feu inférieure à 2,2 %, de préférence supérieure à 1 %.

14. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il est constitué de filaments de diamètre variant de 9 à 17 μm .

15. Fil de verre selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il présente un titre compris entre 30 et 160 tex, de préférence 40 et 60 tex.

16. Composition d'ensimage destinée à revêtir des fils de verre selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'elle comprend un mélange aqueux d'au moins un polyester, d'au moins un polyacétate et d'au moins un polyuréthane.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après, dans les teneurs pondérales suivantes exprimées en pourcentages de matières solides :

- 25
- 50 à 80 % d'au moins un polyester, de préférence 50 à 70 %
 - 10 à 40 % d'au moins un polyacétate de vinyle, de préférence 20 à 30 %
 - 8 à 15 % d'au moins un polyuréthane, de préférence 8 à 10 %
 - 0 à 5 d'au moins un agent lubrifiant
 - 1 à 6 % d'au moins un agent de couplage, de préférence égale ou
- 30 supérieure à 1,5 %.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée en ce qu'elle comprend 5 à 15 % en poids de matières solides, de préférence 6 à 11 %.

19. Composite comprenant au moins une matière polymère thermodurcissable et des fils de verre de renforcement, caractérisé en ce que tout ou partie des fils est constitué de fils selon l'une des revendications 1 à 15.

20. Composite selon la revendication 19, caractérisé en ce que la
5 matière thermodurcissable est un polyester, un vinylester, un acrylique, une résine phénolique ou une résine époxy.

21. Composite selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce qu'il comprend 20 à 45% en poids de verre.

22. Utilisation des fils de verre selon l'une des revendications 1 à 15,
10 pour la réalisation de pièces par la technique de moulage à moule ouvert, notamment par projection simultanée desdits fils et de résine.

23. Utilisation des fils de verre selon l'une des revendications 1 à 15, pour la réalisation de tuyaux par la technique de centrifugation par projection simultanée desdits fils et de résine.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		PaC42003108 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
FILS DE VERRE ENSIMES A IMPREGNATION RAPIDE POUR LE RENFORCEMENT DE MATIERES POLYMERES.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. 130 Avenue des Follaz F-73000 CHAMBERY FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LOMBINO	
Prénoms		Dino	
Adresse	Rue	433 Avenue Costa de Beauregard	
	Code postal et ville	73290	LA MOTTE SERVOLEX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		METRA	
Prénoms		Claire	
Adresse	Rue	Clos Parc Trivicr	
	Code postal et ville	73190	CHALLES LES EAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 Patricia CHOSSON Pouvoir N°422-5/S.006			

PCT/FR2004/050638



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.